



1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003238222 A

(43) Date of publication of application: 27.08.2003

(51) Int. Cl. C04B 24/04

C04B 22/12, C04B 24/12, C04B 24/14, C04B 24/16, C04B 24/20,
 C04B 24/22, C04B 24/26, C04B 24/30, C04B 28/02
 // C04B111/74

(21) Application number: 2002041853

(22) Date of filing: 19.02.2002

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: YAMAMURO HIDEAKA
 KOYANAGI KOJI

(54) ADDITIVE FOR HYDRAULIC COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an additive for a hydraulic composition imparting superior fluidity and separation resistance to the hydraulic composition, with superior initial strength development.

SOLUTION: This additive for the hydraulic composition

contains first and second water-soluble low molecular weight compounds selected from the combination of (1) a compound selected from amphoteric surfactants and a compound selected from anionic surfactants, (2) a compound selected from cationic surfactants and a compound selected from anionic aromatic compounds, and (3) a compound selected from cationic surfactants and a compound selected from bromides.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238222

(P2003-238222A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チートード(参考)
C 0 4 B	24/04	C 0 4 B	4 G 0 1 2
	22/12		
	24/12		
	24/14		
	24/16		
		24/16	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-41853(P2002-41853)

(22) 出願日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(71) 出願人 000000618

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 山室 郁高

和歌山県和歌山市徳1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 小柳 幸司

和歌山県和歌山市徳1334 花王株式会社研
究所内

(74) 代理人 100003897

弁理士 古谷 豊 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水硬性組成物用添加剤

(57) 【要約】

【課題】 水硬性組成物に優れた流動性と分離抵抗性を付与できると共に、初期の強度発現にも優れた水硬性組成物用の添加剤を提供する。

【解決手段】 (1) 両性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性界面活性剤から選ばれる化合物、

(2) カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性芳香族化合物から選ばれる化合物、(3) カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及び臭化化合物から選ばれる化合物、の組み合わせから選択される第1、第2の水溶性低分子化合物を含有する水硬性組成物用添加剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の水溶性低分子化合物（以下、化合物（A）という）と化合物（A）とは異なる第2の水溶性低分子化合物（以下、化合物（B）という）とを含有し、化合物（A）及び（B）の組合わせが、（1）両性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性界面活性剤から選ばれる化合物の組合わせ、（2）カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性芳香族化合物から選ばれる化合物の組合わせ、（3）カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及び臭化化合物から選ばれる化合物の組合わせ、から選択される化合物を含有する水硬性組成物用添加剤。

【請求項2】 さらに高性能減水剤又は高性能A/E減水剤を含有する請求項1記載の水硬性組成物用添加剤。

【請求項3】 請求項1又は2記載の水硬性組成物用添加剤と水硬性粉体とを含有する水硬性組成物。

【請求項4】 さらに骨材を含有する請求項3記載の水硬性組成物。

【請求項5】 水硬性粉体に対し、化合物（A）と化合物（B）の合計が0.01～20重量％である請求項3又は4記載の水硬性組成物。

【請求項6】 自己充填性コンクリートとして用いられる請求項3～5何れか記載の水硬性組成物。

【請求項7】 水中不分離コンクリートとして用いられる請求項3～5何れか記載の水硬性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高流動性を水硬性組成物に付与できる水硬性組成物用添加剤、この添加剤を含有する水硬性組成物、及び硬化組成物に関するものである。更に詳しくは本発明は、土木・建築材料および二次製品材料として使用するコンクリート、モルタル及びセメントペースト等の粘性及び流動性を高め、且つ骨材、セメント、水の材料分離抵抗性に優れた性状を与えることのできる水硬性組成物用添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】コンクリートやモルタル等によって代表される水硬性組成物は、土木・建築分野を中心として種々の用途に広く使用されている。一般に水硬性組成物は、セメント等の水硬性粉体と砂、砂利等の骨材を主成分とし、水を添加して粗練した後に型枠などに打設され、硬化して、構造要素等として所要の物性を発揮するようになる。打設に際しては、内部に空隙が生ずるのを防止するために、バイブレータ等によって振動を加えて脱気することも行われている。

【0003】上記の水硬性組成物は、各々密度が異なるため（水1.0g/cm³、セメント3.16g/cm³程度、骨材2.6g/cm³程度）、振動や流動性が大きくなると材料分離が起こりやすい。ところが、近年、作業性を向上させるために、硬化前の水硬性組成物の流

動性を一般の水硬性組成物よりも増大させると同時に、材料分離を抑制する目的で増粘剤が添加される、いわゆる高流動水硬性組成物の開発が盛んに行われている。その典型的な例として、自己充填性コンクリート及び水中不分離性コンクリートが挙げられる。これらは、従来のコンクリートに比べて高い流動性、即ちニュートニアン流動に近い物性を有し、高粘性で材料の分離抵抗性（以下、分離抵抗性と略記することがある）に優れ、パイプレータ等の振動による締め固め作業等を必要とせず、自然に細部まで充填可能なコンクリートである。自己充填性コンクリートは、一般にJIS A 1101によるコンクリートのスランプフロー値が50cm以上、好ましくは50～70cm程度のものとされている（高流動コンクリート施行指針、土木学会出版）。

【0004】こうした自己充填性コンクリートにおいては従来から、コンクリートの流動性を高めるために高性能減水剤が用いられ、また分離抵抗性を増加させる手法として増粘剤、特にメチルセルロース（MC）やヒドロキシエチルセルロース（HEC）等のセルロース誘導体を使用されている。同様に、水中にコンクリートを打設する場合、水中不分離性コンクリートが使用され、減水剤と共に骨材とモルタルの分離を抑制する目的で増粘剤を添加することが知られている（特開2001-261419号）。現在、増粘剤としては、MC、HEC、ヒドロキシエチルメチルセルロース（HEMC）及びヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）等のセルロース誘導体が広く用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高流動水硬性組成物は、未だ十分な実用段階には到っていない。即ち端的な例として、再び自己充填性コンクリートを例に取ると、MCやHEC等の増粘剤を使用して、高性能減水剤が添加され、低粘度となっているコンクリートに十分な分離抵抗性を付与するためには、これらの増粘剤を多量に添加する必要があり、コストアップを生ずると共に、セメント等の水硬性粉体の水和反応の抑制、即ち凝結遅延を引き起こすという問題がある。そのため、優れた利点を有することが明らかであるにも拘わらず、建築や土木、特に二次製品への応用は未だ困難な状況にある。

【0006】また、水中不分離性コンクリートの場合、水中施工時の水中部下や流水暴露によるセメントペースト部の流出を抑制するために、多めの増粘剤の添加量が必要となり、凝結遅延や更には硬化遅延性が大きくなる傾向にある。

【0007】水中不分離性コンクリートを製造、打設する上で、水溶性高分子と無機塩を分けて添加し、施工直前で、所定の材料分離性を得る方法も提案されているが、水溶性高分子を用いても、セルロース誘導体と同様に凝結遅延は避けられず、施工性の低下は免れない（特

開2000-114543号)。

【0008】また、これらセルロース誘導体の添加は粘性と同時に高性能減水剤の流動性を阻害するため、これら増粘剤を添加しない普通コンクリートに比べて高性能減水剤の使用量が多くなる傾向にある。この高性能減水剤の多量添加も凝結遅延を引き起こす原因となる。

【0009】このような状況下、水硬性組成物に、凝結遅延や高性能減水剤の効果の阻害がなく、優れた流動性と分離抵抗性(あるいは水中での分離抵抗性)、即ち優れた自己充填性や水中不分散性を付与できると共に、強度、特に初期の強度発現にも優れた水硬性組成物用添加剤の開発が望まれている。本発明の課題は、こうした要請に応えることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1の水溶性低分子化合物(以下、化合物(A)という)と化合物Aとは異なる第2の水溶性低分子化合物(以下、化合物(B)という)とを含有する水中不分散性コンクリート用組成物であって、化合物(A)及び(B)の組合わせが、(1)両性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性界面活性剤から選ばれる化合物の組合わせ、

(2)カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性芳香族化合物から選ばれる化合物の組合わせ、

(3)カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及び臭化化合物から選ばれる化合物の組合わせ、から選択される化合物を含有する水硬性組成物用添加剤物に関する。また、本発明は、上記本発明の水硬性組成物用添加剤と水硬性粉体とを含有する水硬性組成物に関する。本発明により、該水硬性組成物を硬化させてなる硬化組成物が得られる。

【発明の実施の形態】

【0011】本発明の水硬性組成物用添加剤に用いられる化合物(A)と化合物(B)は、上記(1)～(3)の組み合わせから選ばれるが、化合物(A)の水溶液

(20℃での粘度が100mPa・s以下のもの)と化合物(B)の水溶液(20℃での粘度が100mPa・s以下のもの)とを50/50の重量比で混合した水溶液の20℃における粘度が、混合前のいずれの水溶液の粘度よりも高くすることができる、好ましくは少なくとも2倍、より好ましくは少なくとも5倍、更に好ましくは少なくとも10倍、より更に好ましくは少なくとも100倍、特に好ましくは少なくとも500倍高くすることができる化合物の組合せを選定することが好ましい。ここで、粘度は、20℃の条件でB型粘度計(Cローター、6r、p、mから12r、p、m)で測定されたものをいう。以下、特記しない限り、粘度はこの条件で測定されたものをいう。また、混合はそれぞれの水溶液を50/50の重量比で混合する。

【0012】本発明の水硬性組成物用添加剤においては、化合物(A)及び(B)の水溶液の20℃における

粘度と両者を混合したときの粘度が上記要件を満たしている範囲で、化合物(A)及び(B)の濃度を定めることが好ましく、化合物(A)及び(B)を特定した場合に好ましい範囲を決めることができるが、コンクリートに添加する場合の濃度範囲を広く選択できることを考慮して、それぞれが、0.01～50重量%の範囲で濃度を定めることができる化合物(A)及び(B)を選ぶことが好ましい。

【0013】化合物(A)及び(B)は、(1)～(3)の何れの場合も、作業性及びスラリー系分散性の安定性の観点から、それぞれ分子量が1000以下、好ましくは700以下、更に好ましくは500以下、また重合体の場合は重量平均分子量が500未満、好ましくは400以下、更に好ましくは300以下であることが好ましく、下限としては40以上、特に60以上が好ましい。また、化合物(A)の水溶液と化合物(B)の水溶液との混合液も室温において、水中に、単分子又は集合体・ミセル・液晶等の構造体を形成した状態及びそれらの混在した状態で、水と相分離しないことが好ましい。

【0014】本発明の水硬性組成物用添加剤は、化合物(A)及び(B)の組合わせが、(1)両性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性界面活性剤から選ばれる化合物の組合わせ、(2)カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及びアニオン性芳香族化合物から選ばれる化合物の組合わせ、(3)カチオン性界面活性剤から選ばれる化合物及び臭化化合物から選ばれる化合物の組合わせ、から選ばれる。

【0015】両性界面活性剤から選ばれるものとして、ベタイン型両性界面活性剤が好ましく、ドデカン酸アミドプロピルベタイン、オクタデカン酸アミドプロピルベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられ、粘度発現の観点からドデカン酸アミドプロピルベタインが好ましい。

【0016】アニオン性界面活性剤から選ばれるものとして、エチレンオキシド付加型アルキル硫酸エステル塩型界面活性剤が好ましく、POE(3)ドデシルエーテル硫酸エステル塩、POE(2)ドデシルエーテル硫酸エステル塩、POE(4)ドデシルエーテル硫酸エステル塩等が挙げられ、塩はナトリウム塩等の金属塩、トリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩等が挙げられる。なお、POEはポリオキシエチレンの略であり、()内はエチレンオキシド平均付加モル数である(以下同様)。

【0017】これらの中でも、スラリーの水相中の固形分濃度が20重量%以下でも効果を発現するドデカン酸アミドプロピルベタインとPOE(3)ドデシルエーテル硫酸エステルトリエタノールアミンもしくはPOE

(3)ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウムの組合わせが好ましい。

【0018】カチオン性界面活性剤から選ばれるものとして、4級塩型カチオン性界面活性剤が好ましく、4級塩型のカチオン性界面活性剤としては、構造中に、10から26個の炭素原子を含む飽和又は不飽和の直鎖又は分岐鎖アルキル基を、少なくとも1つ有しているものが好ましい。例えば、アルキル（炭素数10～26）トリメチルアンモニウム塩、アルキル（炭素数10～26）ピリジニウム塩、アルキル（炭素数10～26）イミダゾリニウム塩、アルキル（炭素数10～26）ジメチルベンジルアンモニウム塩等が挙げられ、具体的には、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムメトサルフェート、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムプロマイド、タロートリメチルアンモニウムクロライド、タロートリメチルアンモニウムプロマイド、水酸化タロートリメチルアンモニウムクロライド、水酸化タロートリメチルアンモニウムプロマイド、ヘキサデシルエチルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルエチルジメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルプロピルジメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルピリジニウムクロライド、1,1-ジメチル-2-ヘキサデシルイミダゾリニウムクロライド、ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられ、これらを2種以上併用してもよい。水溶性と増粘効果の観点から、具体的には、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド（例えば花王（株）製コータミン60W）、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルピリジニウムクロライド等が好ましい。また、増粘性能の温度安定性の観点から上記のアルキル鎖長の異なるカチオン界面活性剤を2種以上併用して用いてもよい。

【0019】アニオン性芳香族化合物から選ばれるものとして、芳香環を有するカルボン酸及びその塩、ホスホン酸及びその塩、スルホン酸及びその塩が挙げられ、具体的には、サリチル酸、p-トルエンスルホン酸、スルホサリチル酸、安息香酸、m-スルホ安息香酸、p-スルホ安息香酸、4-スルホフタル酸、5-スルホイソフタル酸、p-フェノールスルホン酸、m-キシレン-4-スルホン酸、クメンスルホン酸、メチルサリチル酸、スチレンスルホン酸、クロロ安息香酸等であり、これらは塩を形成していても良く、これらを2種以上併用してもよい。ただし、重合体である場合は、重量平均分子量500未満であることが好ましい。

【0020】臭化化合物から選ばれるものとして、無機塩が好ましく、NaBr、KBr、HBr等が挙げられる。

【0021】本発明においては、化合物（A）と化合物（B）とが合金体を形成し易いという観点から、化合物（A）が4級塩型カチオン性界面活性剤から選ばれるも

のであり、化合物（B）がアニオン性芳香族化合物から選ばれるものである組合わせが特に好ましい。この組合わせでは、それぞれが濃厚な水溶液でも粘性が低く、また、コンクリート中の増粘有効分濃度が10重量％以下でも優れた粘性を発現し、また、それぞれが濃厚な水溶液でも粘性が低く、添加時の作業性からも好ましい。この組み合わせでは、低い添加量でコンクリートの材料分離抵抗性を達成することができる。

【0022】また、化合物（A）がアルキル（炭素数10～26）トリメチルアンモニウム塩であり、化合物（B）が芳香環を有するスルホン酸塩である組合わせが特に好ましく、コンクリートの水相中の有効分濃度が5重量％以下でも効果を発現する。特に、これらの中でも硬化遅延を起こさない観点から、化合物（B）としてはトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸、スチレンスルホン酸又はこれらの塩が好ましく、特に、p-トルエンスルホン酸又はその塩が好ましい。

【0023】本発明に係る水硬性組成物用添加剤として、化合物（A）と化合物（B）とを併用することで優れた材料分離抵抗性が得られると同時に凝結遅延性が小さいのは、以下の理由によると考えられる。すなわち、本発明の化合物（A）と化合物（B）との組み合わせでは、両者を混合した時に、水相中に短時間で巨大なミセル集合体を均一に形成し、このミセル集合体により、高い粘着性がバインダーとしての役割を担うペーストに付与されるため、優れた材料分離抵抗性を有するコンクリートが製造できると考えられる。また、一般のセルローズ誘導体は極性の高い水酸基を多数有しているためセメントの水和に必要なカルシウムイオンと結合し、セメント粒子の水和反応を抑制する。これに対し、本発明の化合物（A）と化合物（B）との組み合わせによって形成されるミセル集合体は、電荷的にはほぼ中和されているため極性の高い官能基を分子中に含まない。そのため、カルシウムイオンを捕捉することがなく、セメント粒子の水和反応を抑制しないと考えられる。

【0024】化合物（A）として両性界面活性剤から選ばれるものを、化合物（B）としてアニオン性界面活性剤から選ばれるものを使用する場合や、化合物（A）としてカチオン性界面活性剤から選ばれるものを、化合物（B）としてアニオン性芳香族化合物から選ばれるもの又は臭化化合物から選ばれるものを使用する場合は、各化合物単独の濃厚な水溶液でも粘性が低いので、コンクリート系への添加前の水溶液の濃度を好ましくは10重量％以上、より好ましくは20重量％以上、更に好ましくは30重量％以上、最も好ましくは40重量％以上にしておくことにより、貯蔵タンクを小型化できる等の生産性を向上することができる。水への溶解性の観点から、濃度の上限は50重量％以下が好ましい。

【0025】本発明の水硬性組成物用添加剤は、減水剤

を含有することが好ましく、一般の減水剤のほか、高性能減水剤、高性能AE減水剤が好ましい。高性能減水剤および高性能AE減水剤（以下、高性能減水剤等という）として、ナフタレン系（花王株製：マイサイ150）、メラミン系（花王製：マイサイ150V-2）、ポリカルボン酸系（花王製：マイサイ3000、NMB製：レオビルトSP、日本触媒社製：アクアロックFC600、アクアロックFC900）が挙げられる。これら高性能減水剤等としては、化合物（A）および化合物（B）と共存した時に、コンクリートの粘性および分散性に及ぼす影響が小さいという観点から、ポリカルボン酸系が望ましい。

【0026】高性能減水剤等の使用量としては、水硬性粉体に対して合計で0.1～5重量％、更に1～3.0重量％が好ましい。

【0027】上述した化合物と高性能減水剤等とを含有する水硬性組成物用添加剤が添加される水硬性粉体とは、水和反応により硬化する物性を有する粉体のことであり、セメント、石膏等が挙げられる。好ましくは普通ポルトランドセメント、高ビーライトセメント、中熱セメント、早強セメント、超早強セメント等のセメントであり、またこれらに高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフェーム、石粉（炭酸カルシウム粉末）等が添加されたものでもよい。なお、これらの粉体に骨材として、砂、砂及び砂利が添加されて最終的に得られる水硬性組成物が、一般にそれぞれモルタル、コンクリートなどと呼ばれている。

【0028】また前述のように、これらの水硬性組成物の中で高い流動性を有し、しかも分離抵抗性に優れた物性を有するものを自己充填性のあるものと呼ぶが、骨材として分離しやすい砂利などを添加するコンクリートでは、特にこの物性が重要な意味を持つ。こうした物性を備えるコンクリートは自己充填性コンクリートと称されているが、本発明は種々の水硬性組成物の中でも、特にこの自己充填性コンクリートにおいてその効果が発揮される。そして、このような本発明の効果は、水中不分離性コンクリートにおいては、材料分離抵抗や水中での強度を著しく向上させる。

【0029】本発明に係る水硬性組成物用添加剤には、本発明の性能に支障がなければ他の成分、例えば、AE剤、遅延剤、流動化剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、保水剤、セルフレベリング剤、消泡剤、防錆剤、着色剤、防霉剤、ひび割れ低減剤、膨張剤（材）、高分子エマルジョン、染料、顔料、その他界面活性剤、グラスファイバー、鋼繊維、などの1種又は3種以上を併用することも可能である。

【0030】本発明の水硬性組成物用添加剤は、化合物（A）および化合物（B）の合計（有効分）が、水硬性粉体に対して、0.01～20重量％、更に0.1～10重量％、特に0.4～5重量％となるように用いるの

が好ましい。

【0031】本発明の水硬性組成物用添加剤は、化合物（A）および化合物（B）の重量比（有効分比）が、 $(A)/(B)=90/10\sim10/90$ 、更に60/40～40/60であることが増粘性の面から好ましい。

【0032】本発明の水硬性組成物用添加剤には、セルロース誘導体、ポリアクリル系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリビニールアルコール、ガム系多糖類、微生物発酵多糖類等の他の増粘剤を併用することもできる。

【0033】更に、本発明における水硬性組成物用添加剤の水硬性組成物への添加は、水溶液または粉末のどちらの状態でも可能であり、又その添加時期は、水硬性粉体とのドライブレンド、凝縮水への溶解など水硬性組成物の凝練前であってもよく、また水硬性組成物の凝練時、即ち水硬性粉体への注水と同時にしくは注水直後から水硬性組成物の凝練終了までの間に添加することも可能である。さらには、一旦凝り上がった水硬性組成物に後から添加することも可能である。また、一時に全量添加する方法、あるいは数回に分割して添加する方法のどちらを採用することもできる。

【0034】特に、化合物（A）および化合物（B）については、コンクリート製造時の材料添加順序において、化合物（A）又は（B）は任意の順番で混合できる。

【0035】本発明の水硬性組成物は、更に骨材を含有することができる。骨材は、粗骨材および細骨材共に普通コンクリートで使用されるものであれば使用できる。骨材の配合量は特に限定はないが、水硬性組成物100L中に粗骨材250～400L、細骨材250～450Lが好適である。

【0036】本発明の化合物（A）および化合物（B）の組み合わせを、カチオン性界面活性剤から選ばれるものとアニオン性芳香族化合物又は臭化化合物から選ばれるものの組み合わせとしてコンクリートを製造する場合には、その添加時期は同時又は別々のいずれでも可能だが、セメント粒子の水和反応を制御でき、攪拌時の巻き込み気泡を抑制する観点から、アニオン性芳香族化合物又は臭化化合物を先に添加し、後からカチオン性界面活性剤を添加するのが好適である。

【0037】本発明の水硬性組成物を硬化させて得られる硬化組成物は、例えば以下のように用いられる。自己充填性コンクリートは、一般に大型で複雑な形状の構造物や過密鉄筋が施された部材等に使用される外に、通常の屋外の施工現場と比較して、コンクリート施工の作業空間が狭い場合や労働環境の劣悪な場合にも適用される。自己充填性コンクリートとして用いられる水硬性組成物を硬化させてなる硬化組成物について、具体的な適用部材としての例を挙げると、上述の条件に該当する

壁、バルコニー、柱、はり、スラブ等のSRC造やRC造部材、アンカレイジ躯体、主筋や圧等の構築部材、ケーソン、立杭、トンネルの二次覆工と管路充填および本製品の場合、ボックスカルバート等の振動製品に応用し、微振動や無振動での製造が可能となる。また、水中不分散コンクリートでは、凝結遅延がなく水中不分散性が得られるので、水中における橋の主塔基礎や橋脚下部への応用が挙げられる。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、水硬性組成物に添えた*

*流動性と分離抵抗性を付与でき、強度を向上させる添加剤が得られる。本発明の添加剤により、従来になく高流動水硬性組成物が得られ、特に本発明の添加剤は、自己充填性コンクリートや水中不分散性コンクリートに好適に使用される。

【0039】

【実施例】下記表1に示される化合物(A)、(B)及び比較品を用いて、以下の実施例を行った。

【0040】

【表1】

	記号	化合物
化合物(A)	A-1	ヘキサフルオロリン酸トリブチルアンモニウム塩 (商品名: コータン80W、花王(株)製)
	A-2	ステアリン酸トリブチルアンモニウム塩 (商品名: コータン88W、花王(株)製)
	A-3	ドデカン酸トリブチルアンモニウム塩 (商品名: アンセトル20AB、花王(株)製)
化合物(B)	B-1	ギ酸ナトリウム
	B-2	酢酸ナトリウム
	B-3	m-キシレン-4スルホン酸Na
	B-4	NaBr
	B-5	POE(2)ジブチルエーテル硫酸エステルNa (商品名: エマルE-27C、花王(株)製)
比較品	1	メタセルB-2 (商品名: 90SH-3000、信越化学工業(株)製)
	2	ヒドロキシエチルセルロース (商品名: HEC-GP100M、ユニオンハイテック社製)
	3	ヒドロキシプロピルセルロース (DSPA、MSG20)
	4-1	PVA(水溶性)アルコール、市販品、酸化度88%、重合度2400
	4-2	ポリカルボン酸(市販品、試薬1級)

【0041】実施例1-1~1-4及び比較例1-1

表2に示す配合条件で、100Lの強制二軸ミキサーを用いて、セメント(C)、細骨材(S)、粗骨材(G)を投入し空廻りを10秒行い、化合物(B)を含む練り水(W)を加え30秒間攪拌した後、化合物(A)を添加し40Lのコンクリートを90秒間混練りした。製造したコンクリートを鋼板に排出し、以下に示す試験法にしたがってスランプ値、振動分離抵抗性試験、1日強度、及び硬化時間について測定した。なお、比較例1-1では化合物の添加を行わなかった。

【0042】

【表2】

W/C (%)	単位量(kg/m ³)				空気 (%)
	W	C	S	G	
65	170	260	722	1143	4.5

【0043】表2中の使用材料は以下の通りである。

水(W): 水道水

セメント(C): 普通ポルトランドセメント、市販品、密度3.16g/cm³

細骨材(S): 紀ノ川産川砂: 君津産山砂=1:1、表乾密度2.57g/cm³、粗粒率2.57

粗骨材(G): 高知県島形山産石灰砕石、表乾密度2.71g/cm³、粗粒率7.03、最大寸法20mm

【0044】1. スランプ: JIS A 1101によるスランプ値(cm)

【0045】2. 振動分離抵抗性試験: 直径15cm×高さ30cmの内柱型枠に、表1に示す配合条件で上記の通り製造したコンクリートを投入した後、テーブルバイブレーション上に設置し固定する。振動条件60Hz(振幅1.5G、経0.22G)で、30秒間振動をかけた後、型枠の上面に分離したペースト層(骨材が沈降して存在していない層)の厚みを測定した。評価基準は下記の通りである。

◎: 1cm以下

○: 1cm超2cm以下

△：2 cm超3 cm以下

×：3 cm超

【0046】3. 硬化時間：JIS A 6204のプロクター貫入抵抗試験による凝結時間の測定を行った。

評価基準（始発時間）は下記の通り。

*○：7時間未満

△：7時間以上9時間未満

×：9時間以上

【0047】

* 【表3】

		化合物(A)		化合物(B)		スランプ値 (cm)	凝結 分離 抵抗性	硬化 時間
		種類	重量%	種類	重量%			
実施例	1-1	A-1	0.01	B-1	0.01	7.5	○	○
	1-2	A-1	0.3	B-1	0.3	7.0	◎	○
	1-3	A-1	0.4	B-3	0.4	6.5	◎	○
	1-4	A-1 A-2	0.15 0.15	B-1	0.3	7.5	◎	○
比較例	1-1	—	—	—	—	7.5	×	○

表3中の重量%は有効成分重量%(対セメント重量)である。

【0048】実施例2-1～2-15

表1の化合物を用いて、自己充填性コンクリートについて試験した。すなわち、表4に示す配合条件で、100 Lの強制二軸ミキサーを用いて、セメント(C)、細骨材(S)、粗骨材(G)を投入し空転りを10秒行い、高性能減水剤(表5)及び化合物(B)を含む練り水(W)を加え30秒間攪拌した後、化合物(A)を添加し40 Lのコンクリートを90秒間混練りした。製造したコンクリートをミキサー中で5分間静置した後、15秒間攪拌を行い、練板に排出し、以下に示す試験法にしたがってスランプフロー値、分離抵抗性、自己充填性、1日強度、及び硬化時間について測定した。結果を表6に示す。

【0049】尚、高性能減水剤及び化合物(A)は、製品中に水が含まれる為に、製品中に含まれる水の量を計算し、水道水と合計して表4の配合量(170 L)となるように配合した。高性能減水剤の添加量はスランプフロー値が60～65 cmになるように調整した。

【0050】比較例2-1～2-7

表6の組み合わせで化合物を添加又は添加せずにコンクリートを製造し、実施例2-1等と同様の評価を行った。なお、比較例2-1～2-4では、セメントに比較品の化合物を予めドライブレンドした後、実施例と同様の条件でコンクリートを製造し、同様の評価を行った。結果を表6に示す。

【0051】

【表4】

W/C (%)	単位量(kg/m ³)				空気 (%)
	W	C	S	G	
49	170	350	918	862	4.5

【0052】表4中の使用材料は以下の通りである。

水(W)：水道水

セメント(C)：普通ポルトランドセメント、市販品、密度3.16 g/cm³

細骨材(S)：紀ノ川産川砂；君津産山砂＝1：1、表乾密度2.57 g/cm³、粗粒率2.57

粗骨材(G)：高知県島形山産石灰砕石、表乾密度2.71 g/cm³、粗粒率7.03、最大寸法20 mm

【0053】1. スランプフロー値：JIS A 1101によるスランプフロー値(cm)に準じる。

【0054】2. 自己充填性：高流動コンクリート施行指針(土木学会基準)、IV試験方法(充填装置を用いた間隙通過性試験方法)に基づいて評価した。ボックス容器を充填装置として用い、流動障害は障害R2を使用した。評価基準は下記の通り。

◎：充填高さが320 mm以上

○：充填高さが300 mm以上320 mm未満

△：充填高さが250 mm以上300 mm未満

×：充填高さが250 mm未満

【0055】3. 1日強度：JIS A 1108の圧縮強度試験による1日強度の測定を行った。評価基準は下記の通りである。

○：5 N/mm²以上

△：3 N/mm²以上5 N/mm²未満

×：3 N/mm²未満

【0056】4. 硬化時間：JIS A 6204のプロクター貫入抵抗試験による凝結時間の測定を行った。評価基準（始発時間）は下記の通りである。

○：5時間以上7時間未満

△：7時間以上9時間未満

×：9時間未満

【0057】

50 【表5】

No.	高性能減水剤
1	ポリカルボン酸系EO付加物 (商品名:マイテイ3000、花王(株)製)
2	メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物 (商品名:マイテイ150V-2、花王(株)製)
3	ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物 (商品名:マイテイ150、花王(株)製)

*【0053】

【表6】

*10

		高性能減水剤 No.	化合物(A)		化合物(B)		スランブ フロー値 (cm)	自己 充填性	1日 強度	硬化 時間
			種類	重量%	種類	重量%				
実施例	2-1	1	A-1	0.3	B-1	0.3	82.0	◎	○	○
	2-2	3	A-1	0.3	B-1	0.3	84.5	○	○	○
	2-3	1	A-1	0.1	B-1	0.15	83.5	○	○	○
	2-4	2	A-1	0.1	B-1	0.15	85.0	○	○	○
	2-5	1	A-1	0.1	B-1	0.1	82.5	○	○	○
	2-6	3	A-1	0.1	B-1	0.1	84.5	△	○	○
	2-7	1	A-1	0.8	B-2	0.4	80.0	◎	○	○
	2-8	1	A-1	0.2	B-3	0.2	80.5	◎	○	○
	2-9	1	A-1	0.15	B-4	0.15	83.5	○	○	○
	2-10	1	A-2	0.3	B-1	0.4	85.0	◎	○	○
	2-11	1	A-2	0.1	B-1	0.1	59.5	○	○	○
	2-12	1	A-2	0.2	B-3	0.1	82.5	○	○	○
	2-13	1	A-3	0.2	B-5	0.2	83.5	○	○	○
	2-14	1	A-1 比較品1	0.3 0.02	B-1	0.3	84.0	○	○	○
	2-15	1	A-1 A-2	0.15 0.15	B-1	0.3	81.5	◎	○	○
比較例	2-1	1	比較品1	0.02	—	—	80.5	×	×	△
	2-2	1	比較品1	0.5	—	—	87.0	○	×	×
	2-3	—	比較品2	0.02	—	—	83.5	×	×	△
	2-4	1	比較品3	0.5	—	—	59.5	○	×	×
	2-5	1	A-1	0.5	—	—	85.5	×	○	○
	2-6	1	—	—	B-1	0.5	85.5	×	△	○
	2-7	1	—	—	—	—	82.5	×	○	○

表6中の重量%は有効分重量%(対セメント重量)である。

【0059】実施例3-1～3-12

表1の化合物を用いて水中不分散性コンクリートについて試験を行った。すなわち、表7に示す配合条件で、100Lの強制二軸ミキサーを用いて、セメント(C)、細骨材(S)、粗骨材(G)を投入し空回りを10秒行い、高性能減水剤及び化合物(B)を含む練り水(W)を加え30秒間攪拌した後、化合物(A)を添加し2分間混練した。この40Lのコンクリートについて、以下に示す試験法にしたがって、懸濁物質量(SS)および圧縮強度(7日強度)の測定を行った。その結果を表8に示す。

40

【0060】但し、実施例3-8では、メラミン系分散剤(マイテイ150V-2、花王(株)製)重量%(対セメント重量)を併用した。また、実施例3-11では、比較品1をセメントに予めドライブレンドした。

【0061】なお、高性能減水剤は「マイテイ3000S」(ポリカルボン酸系ポリエーテル、花王(株)製)を用い、「土木学会、水中不分散性コンクリート設計施工指針(案)、コンクリートのスランブフロー試験方法(案)」によるスランブフロー値が55～60cmとなる量で添加した。

50 【0062】比較例3-1～3-8

表8の組み合わせで化合物を添加又は添加せずにコンクリートを製造し、実施例3-1等と同様の評価を行った。結果を表8に示す。なお、比較例3-1～3-4では、セメントに比較品の化合物を予めドライブレンドした後、実施例と同様の条件でコンクリートを製造し、同様の評価を行った。

【0063】

【表7】

W/C (%)	s/a (%)	単位置(kg/m ³)				空気 (%)
		W	C	S	G	
50.0	45.0	200	400	741	937	4.5

$$s/a: [S/(S+G)] \times 100 (\text{容積率})$$

【0064】表7中の使用材料は以下の通りである。

水(W)：水道水

セメント(C)：普通ポルトランドセメント、市販品、密度3.16 g/cm³

細骨材(S)：千葉県君津産山砂、表乾密度2.62 g * 20

* / cm³、容積率2.57

粗骨材(G)：高知県島形山産石灰砕石、表乾密度2.71 g/cm³、粗粒率7.03、最大寸法20 mm

【0065】1. 懸濁物質量(SS)：「土木学会、水中不分離性コンクリート設計施行指針(案)、水中不分離性コンクリートの水中分離度試験方法(案)」に基づいて評価した。評価基準は以下の通りである。

◎：1.5%以下

○：1.5%超3.0%以下

△：3.0%超6.0%以下

×：6.0%超

【0066】2. 圧縮強度：水中作製および気中作製(材料7日)「土木学会、水中不分離性コンクリート設計施行指針(案)、水中不分離性コンクリートの圧縮強度試験用水中作製供試体の作り方(案)」に基づいて評価した。

【0067】

【表8】

		化合物(A)		化合物(B)		高性能減水剤	SS (mg/l)	7日強度 (N/mm ²)		
		種類	重量%	種類	重量%			重量%	水中	気中
実施例	3-1	A-1	0.9	B-1	0.8	2.5	◎	25.7	29.6	
	3-2	A-1	0.6	B-1	0.8	2.5	◎	25.1	28.1	
	3-3	A-1	0.1	B-1	0.1	2.0	○	21.2	23.6	
	3-4	A-1	0.6	B-2	0.4	2.1	○	23.1	25.6	
	3-5	A-1	0.2	B-3	0.2	1.9	○	22.4	25.5	
	3-6	A-1	0.2	B-4	0.2	2.0	○	21.1	23.5	
	3-7	A-2	0.3	B-1	0.4	2.1	◎	25.3	28.0	
	3-8	A-2	0.3	B-1	0.4	3.0	○	23.9	26.1	
	3-9	A-2	0.2	B-3	0.1	2.0	○	22.6	25.1	
	3-10	A-3	0.2	B-5	0.2	2.0	○	22.0	24.5	
	3-11	A-1 比較品1	0.3 0.2	B-1	0.3	2.5	◎	24.9	27.6	
	3-12	A-1 A-2	0.45 0.45	B-1	0.6	2.5	◎	26.5	29.5	
比較例	3-1	比較品1	2.0	—	—	4.0	○	12.7	14.6	
	3-2	比較品1	0.1	—	—	2.5	×	—	21.2	
	3-3	比較品2	2.0	—	—	4.0	△	11.6	12.9	
	3-4	比較品3	2.0	—	—	3.5	△	11.9	13.1	
	3-5	A-1	0.5	—	—	0.8	×	—	22.9	
	3-6	—	—	B-1	0.5	0.7	×	—	23.0	
	3-7	—	—	—	—	0.8	×	—	23.4	
	3-8	比較品4-1	3.0	比較品4-2	0.5	3.5	○	10.9	12.2	

表8中の重量%は有効分重量%(対セメント重量)である。

また、7日強度の「—」は測定不能を意味する。

【0068】表8から明らかなように、実施例3-1～3-12は、水中での材料分離抵抗性に優れると同時に

に、7日後の水中作製供試体の強度発現も同時に優れた結果が得られている。これに対し比較例3-1では、材料分離抵抗性を高めるために所定の添加量を加えると、凝結遅延を引き起こし十分な強度が得られない。また、比較例3-2では凝結遅延性を回避するために添加量を減らしてしまうと材料分離抵抗性は得られず、これが原因で均一なコンクリートが結まった供試体が得られずに強

度測定不可となった。比較品の強度低下の原因として高性能減水剤の多量添加も一因として挙げられる。

【0069】上記から明らかなように、本発明によれば、水中での高い材料不分離性を示し、且つ凝結遅延性が小さく、高性能減水剤の流動性が阻害されない水中不分離性コンクリート用組成物が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	9-73-1 (参考)
C 04 B 24/20		C 04 B 24/20	
24/22		24/22	B
24/26		24/25	E
24/30		24/30	C
28/02		28/02	
// C 04 B 111/74		111/74	

Fターム (参考) 4G012 ME08 PB09 PB14 PB16 PB20
PB21 PB22 PB24 PB25 PB31
PB35 PC03 PC08 PC11 PC12